

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-225713

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 53/02	L L Y		C 0 8 L 53/02	L L Y
	L L W			L L W
C 0 8 K 5/01			C 0 8 K 5/01	
C 0 8 L 23/00	L C N		C 0 8 L 23/00	L C N
67/00	L P B		67/00	L P B
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 19 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-303814

(22) 出願日 平成7年(1995)10月27日

(31) 優先権主張番号 特願平6-288681

(32) 優先日 平6(1994)10月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000250384

理研ビニル工業株式会社

東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号

(72) 発明者 田坂 道久

東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号

理研ビニル工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 圧縮永久歪等のゴムの特性に優れ、機械強度及び成形加工性に優れ、ベタツキのない熱可塑性エラストマー樹脂組成物。

【解決手段】 (a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体、及び／又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 100重量部 (b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 40～300重量部 (c) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂、1:0～100重量部 (d) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、10～150重量部、を含む熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法において、成分(a)及び(b)、成分(c)の少なくとも一部、並びに成分(d)の一部を、有機パーオキサイドの存在下にて熱処理して架橋せしめることを特徴とする熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A の少なくとも 2 個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B の少なくとも 1 個とからなるブロック共重合体、及び／又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 100 重量部

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 40～300 重量部

(c) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体ゴム 1.0～100 重量部

(d) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体 10～150 重量部を含む熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法において、成分 (a) 及び (b)、成分 (c) の少なくとも一部、並びに成分 (d) の一部を、有機パーオキサイドの存在下にて熱処理して架橋せしめ、ついでこの架橋物と成分 (d) の残部又は成分 (c) 及び (d) の残部とを配合することを特徴とする熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法。

【請求項 2】 更に、(e) ポリエステル系熱可塑性エラストマー 0～130 重量部及び (f) 無機充填剤 20 0～100 重量部を任意の段階で配合する請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 成分 (d) のうち少なくとも 3 重量部が有機パーオキサイド存在下での熱処理に付され、かつ少なくとも 5 重量部が該熱処理後に配合される請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 成分 (c) の少なくとも半分が上記熱処理に付される請求項 1 乃至 3 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 5】 有機パーオキサイドの存在下での熱処理を、成分 (e) の少なくとも一部の存在下で行う、請求項 2 乃至 4 のいずれか一つに記載の製造方法。 30

【請求項 6】 架橋を、エチレン性不飽和基を有するモノマーである架橋助剤の存在下で行う、請求項 1 乃至 5 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 7】 更に、(g) 電子供与体 0～15 重量部を有機パーオキサイド存在下での熱処理前又は熱処理中に配合する請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 8】 更に、(g) 電子供与体 0～25 重量部を、有機パーオキサイド存在下での熱処理前に、成分 (a)～(f) と加熱混合（熔融混練を含む）する請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の製造方法。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、柔軟性に富み、ゴムの特性、機械的強度および成形加工性に優れ、ベタツキのない新規な熱可塑性エラストマー樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、ゴムの材料であって、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性を有する熱可塑性エラストマー樹脂が、自動車部品、家電部品、電線被覆、履物、雑貨などの分野で注目されている。

【0003】 このような熱可塑性エラストマー樹脂には、現在、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリスチレン系、ポリ塩化ビニル系などの種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。

【0004】 これらのうちで、スチレン・ブタジエン・ブロックコポリマー (SBS) やスチレン・イソブレン・ブロックポリマー (SIS) などのポリスチレン系熱可塑性エラストマー樹脂は、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性を有し、かつ、これらより得られる熱可塑性エラストマー樹脂組成物は加工性に優れている。

【0005】 しかしながら、これらのポリマーはその分子内に共役ジエンブロックとして二重結合を有しているため、耐熱老化性（熱安定性）および耐候性に問題がある。

【0006】 これを解決するために、スチレンと共役ジエンのブロック共重合体の分子内二重結合に水素添加することによって、熱安定性の向上したエラストマー樹脂組成物を得ることができる。

【0007】 これらの水素添加物を用いた熱可塑性エラストマー樹脂組成物についてはいくつか提案されており例えば、特開昭 50-14742 号公報、特開昭 52-26551 号公報などを挙げるができる。そして、それらの改良法として例えば、特開昭 58-13203 2 号公報、特開昭 58-14575 1 号公報、特開昭 59-53548 号公報、特開昭 59-13161 3 号公報、特開昭 62-48757 号公報などには水素添加されたスチレン・共役ジエン・ブロック共重合体に炭化水素および α -オレフィン重合体樹脂を配合した組成物或いはその製造方法が開示されている。

【0008】 しかしながら、これらの水素添加ブロック共重合体を用いた従来の熱可塑性エラストマー樹脂組成物はゴムの特性、例えば加熱加圧変形率（圧縮永久歪み）や高温時のゴム弾性に問題があった。

【0009】 この点を改良するものとして、このようなブロック共重合体の水素添加誘導体を含む組成物をシラン変性することによる架橋性組成物、または、このようなブロック共重合体の水素添加誘導体を含む組成物を有機パーオキサイドの存在下に、架橋させて得られる架橋体が提案されており、例えば、特開昭 59-6236 号公報、特開昭 62-57662 号公報、特公平 3-49927、特公平 3-11291、特公平 3-58381、特公平 6-13628 に示されている。

【0010】 しかしながら、これらの提案によって開示されている水添ブロック共重合体の架橋組成物は高温時、特に 100℃における圧縮永久歪みが未だに不十分

であり、従来加硫ゴム用途で要求されている性能レベルに到達していないのが現状である。例えば、良好な加工性が得られない、機械強度が低下するなどである。

【0011】また、これらの提案で得られる組成物は、有機過酸化物の使用により配合中にパーオキサイド分解型ポリマーの分解に起因する組成物の成形品表面のベタツキが生じ、実用上好ましくない等の問題点を含んでいるのが現状である。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、

(1) (a) ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体、及び／又はこれを水素添加して得られる水添ブロック共重合体 100重量部

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤 40～300重量部

(c) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体ゴム 1.0～100重量部

(d) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又はそれを含む共重合体 10～150重量部を含む熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法において、成分(a)及び(b)、成分(c)の少なくとも一部、並びに成分(d)の一部を、有機パーオキサイドの存在下に熱処理して架橋せしめ、ついでこの架橋物と成分(d)の残部又は成分(c)及び(d)の残部とを配合することを特徴とする熱可塑性エラストマー樹脂組成物の製造方法である。

【0013】本発明の好ましい態様としては、

(2) 更に、(e) ポリエステル系熱可塑性エラストマー 0～130重量部及び(f) 無機充填剤 0～100重量部を任意の段階で配合する(1)記載の製造方法、

(3) 成分(d)のうち少なくとも3重量部が有機パーオキサイド存在下での熱処理に付され、かつ少なくとも5重量部が該熱処理後に配合される(1)又は(2)記載の製造方法、

(4) 成分(c)の少なくとも半分が上記熱処理に付される(1)乃至(3)のいずれか一つに記載の製造方法、

(5) 有機パーオキサイドの存在下での熱処理を、成分(e)の少なくとも一部の存在下に行う、(2)乃至(4)のいずれか一つに記載の製造方法、

(6) 架橋を、エチレン性不飽和基を有するモノマーである架橋助剤の存在下に行う、(1)乃至(5)のいずれか一つに記載の製造方法、

(7) 更に、(g) 電子供与体 0～15重量部を有機パーオキサイド存在下での熱処理前又は処理中に配合する請求項1乃至6のいずれか一つに記載の製造方法、

(8) 更に、(g) 電子供与体 0～25重量部を有機パーオキサイド存在下での熱処理前に、成分(a)～

(f)と加熱混合(熔融混練を含む)する請求項1乃至6のいずれか一つに記載の製造方法、等を挙げることができる。

【0014】本発明は、上記方法により、従来の熱可塑性エラストマー樹脂組成物に比べ優れたゴムの特性、機械的強度を有し、ベタツキのない樹脂組成物を提供するものである。

【0015】また、本発明の樹脂組成物は、架橋ゲルの形成が殆どなく、良好である。

10 【0016】更に、本発明の樹脂組成物から得られる成形品は外觀が優れたものである。

【0017】以下、各成分及び製造方法について詳細に説明する。

【0018】

【発明の実施の形態】

(a) 成分 ブロック共重合体

本発明の成分(a)は、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの少なくとも2個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBの少なくとも1個とからなるブロック共重合体又はこれを水素添加して得られるもの、あるいはこれらの混合物であり、例えば、A-B-A、B-A-B-A、A-B-A-B-Aなどの構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体あるいは、これらの水素添加されたもの等を挙げることができる。上記(水添)ブロック共重合体(以下、(水添)ブロック共重合体とは、ブロック共重合体及び／又は水添ブロック共重合体を意味する)は、ビニル芳香族化合物を5～60重量%、好ましくは、20～50重量%含む。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAは好ましくは、ビニル芳香族化合物のみから成るか、またはビニル芳香族化合物50重量%超、好ましくは70重量%以上と(水素添加された)共役ジエン化合物(以下、(水素添加された)共役ジエン化合物とは、共役ジエン化合物及び／又は水素添加された共役ジエン化合物を意味する)との共重合体ブロックである。(水素添加された)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは好ましくは、(水素添加された)共役ジエン化合物のみから成るか、または(水素添加された)共役ジエン化合物50重量%超、好ましくは70重量%以上とビニル芳香族化合物との共重合体ブロックである。これらのビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA、(水素添加された)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBのそれぞれにおいて、分子鎖中のビニル化合物または(水素添加された)共役ジエン化合物の分布がランダム、テーパード(分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの)、一部ブロック状またはこれらの任意の組合せでなくてもよい。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA或いは(水素添加された)共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBが2個以上ある場合には、そ

れそれぞれが同一構造であっても異なる構造であってもよい。

【0019】(水添)ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3ブチルスチレンなどのうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどのうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組合せが好ましい。

【0020】共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおけるマイクロ構造は任意に選ぶことができる。ブタジエンブロックにおいては、1,2-マイクロ構造が20~50%、特に25~45%が好ましい。ポリイソプレンブロックにおいては、該イソプレン化合物の70~100重量%が1,4-マイクロ構造を有し、かつ該イソプレン化合物に基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。

【0021】上記した構造を有する本発明に供する(水添)ブロック共重合体の重量平均分子量は好ましくは5,000~1,500,000であり、より好ましくは100,000~550,000、さらに好ましくは1,000,000~550,000の範囲であり、特に好ましくは10,000~400,000である。分子量分布(重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn))は好ましくは10以下、更に好ましくは5以下、より好ましくは、2以下である。

【0022】(水添)ブロック共重合体の分子構造は、直鎖上、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

【0023】これらのブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号明細書に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラー型触媒を用い、不活性溶媒中にてブロック重合させて得ることができる。上記方法により得られたブロック共重合体に、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下にて水素添加することにより水添ブロック共重合体を得られる。

【0024】上記(水添)ブロック共重合体の具体例としては、SBS、SIS、SEBS、SEPS等を挙げることができる。本発明において、特に好ましい(水添)ブロック共重合体は、スチレンを主体とする重合体ブロックAと、イソプレンを主体としかつイソプレンの70~100重量%が1,4-マイクロ構造を有し、かつ該イソプレンに基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたところの重合体ブロックBとからなる重量平均分子量が50,000~550,000の水添ブロック共重合体である。更に好ましくは、イソプレンの90~100重量%が1,4-マイクロ構造を有する

上記水添ブロック共重合体である。

【0025】(b)成分 非芳香族系ゴム用軟化剤

本発明の成分(b)としては、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤を用いることができる。ゴム用として用いられる鉱物油軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン鎖の三者の組み合わせあった混合物であって、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものをパラフィン系とよび、ナフテン環炭素数が30~40%のものはナフテン系、芳香族炭素数が30%以上のものは芳香族系と呼ばれて区別されている。

【0026】本発明の成分(b)として用いられる鉱物油系ゴム用軟化剤は上記区分でパラフィン系およびナフテン系のものである。芳香族系の軟化剤は、その使用により成分(a)が可溶となり、架橋反応を阻害し、得られる組成物の物性の向上が図れないので好ましくない。成分(b)としては、パラフィン系のものが好ましく、更にパラフィン系の中でも芳香族環成分の少ないものが特に好ましい。

【0027】これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状は、37.8℃における動的粘度が20~500cSt、流動点が-10~-15℃、引火点(COC)が170~300℃を示す。

【0028】成分(b)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、40~300重量部、好ましくは、80~150重量部である。300重量部を越える配合は、軟化剤のブリードアウトを生じやすく、最終製品に粘着性を与えるおそれがあり、機械的性質も低下せしめる。また、配合量が40重量部未満では、得られる組成物の柔軟性が失われることになる。成分(b)の一部を、パーオキサイド存在下での熱処理の後に配合することもできるが、ブリードアウトを生じる要因となるので好ましくない。成分(b)は、重量平均分子量が100~2,000のものが好ましい。

【0029】(c)成分 パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂及び/又はそれを含む共重合体ゴム

本発明の成分(c)としては、パーオキサイドの存在下で加熱処理することによって主として架橋反応を起こし、その流動性が低下するものを用いることができる。

例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレンの如く、ポリマー密度が0.88~0.94g/cm³の範囲内にあるポリエチレン、あるいはエチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム等の、オレフィンを主成分とする無定ランダム共重合体の弾性体である。このうちポリエチレンあるいはエチレン・プロピレン共重合体ゴムが好ましく、中でも、直鎖状低密度ポリエチレンは適度な架橋構造が得られる点で特に好ましい。

【0030】例えば成分(c)がゴムの場合には、ム-

ニ-粘度、ML 1+4 (100℃) は好ましくは10~120、より好ましくは40~100である。ムーニー粘度が10未満のものをを用いた場合には、得られるエラストマー組成物のゴムの特性が劣る。また、120を越えたものをを用いると成形加工性が悪くなり、特に成形品の外観が悪化する。

【0031】共重合体中のエチレン含量は5~50重量%が適当である。好ましくは6~20重量%であり、更に好ましくは10~15重量%である。エチレン含量が5重量%より少ないと、得られるエラストマー組成物の柔軟性が不足し、また50重量%より多い場合には機械的強度が低下する。

【0032】用いられるパーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂及び/又はそれを含む共重合体ゴムの重量平均分子量は50,000~1,000,000、さらには70,000~500,000の範囲が好ましい。重量平均分子量が50,000未満のパーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂及び/又はそれを含む共重合体ゴムを用いた場合には得られるエラストマー組成物はゴムの特性が劣る。また、重量平均分子量が1,000,000を越えるものをを用いると成形加工性が悪くなり特に成形品の外観が悪化する。

【0033】成分(c)の配合量は、成分(a)100重量部に対して1.0~100重量部、好ましくは3.0~50重量部である。1.0重量部未満の場合は、得られるエラストマー組成物の機械特性が低下する。100重量部を越えると、得られるエラストマー組成物の柔軟性が低下し、成形加工性が悪化する。

【0034】好ましくは成分(c)の量の少なくとも半分、特に3重量部以上が、パーオキサイド存在下での熱処理前に配合される。残部は該熱処理後に配分され、これによって、後述のように諸物性を調整できる。

【0035】(d)成分 パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂及び/又はそれを含む共重合体

本発明の成分(d)は、得られる組成物中のゴム分散を良好にし、成形品の外観を良好にする効果を有する。成分(d)の配合量は、成分(a)100重量部に対して10~150重量部好ましくは25~100重量部である。10重量部未満では、得られるエラストマー組成物の成形性が悪化し、150重量部を越えた場合は、得られるエラストマー組成物の柔軟性及びゴム弾性が悪化する。

【0036】本発明の成分(d)として適したパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂は、そのホモ部分のDSC測定により、Tmが150℃~167℃、ΔHmが25mJ/mg~83mJ/mgの範囲のものである。結晶化度はTm、ΔHmから推定することができる。Tm及びΔHmが上記範囲以外のものでは、得られるエラストマー組成物の、100℃以上におけるゴム弾性が改良されない。

【0037】パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂は、次の2種類を組み合わせる用いるのが好ましい。

【0038】架橋反応前に配合するパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂は、高分子量のホモ型のポリプロピレン、例えばアイソタクチックポリプロピレンやプロピレンと他の少量のα-オレフィン例えばエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等との共重合体が好ましい。該樹脂のMFR (ASTM-D-1238, L条件, 230℃) は、好ましくは0.1~10g/10分、より好ましく0.1~5g/10分、更に好ましくは0.1~3g/10分である。架橋反応後に配合するパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂は、良流動性のブロック、ランダム、ホモタイプのP.Pの一以上、例えばアイソタクチックポリプロピレン、又はプロピレンと他の少量のα-オレフィン例えばエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等との共重合体が好ましい。該樹脂のMFRは、好ましくは5~200g/10分、より好ましくは8~150g/10分、更に好ましくは10~100g/10分である。

【0039】架橋反応前に配合する場合、パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂のMFRが0.1g/10分未満では、得られるエラストマーの成形性が低下し、MFRが10g/10分を越えると、得られるエラストマー組成物のゴム弾性が悪化するので好ましくない。

【0040】架橋反応後に配合する場合、パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂のMFRが5g/10分未満では、得られるエラストマーの成形性が低下し、MFRが200g/10分を越えると、得られるエラストマー組成物のゴム弾性が悪化するので好ましくない。

【0041】成分(d)の配合量は、成分(a)100重量部に対して10~150重量部、好ましくは20~80重量部である。10重量部未満では成形性が悪化し、150重量部を越えると、得られるエラストマー組成物の硬度が高くなりすぎて柔軟性が失われ、ゴムの感触の製品が得られない。

【0042】本発明において、成分(d)の一部、好ましくは少なくとも3重量部が有機パーオキサイド存在下での熱処理に付され、そして成分(d)の残部、好ましくは少なくとも5重量部が該熱処理後に配合される。このように成分(d)を分割して加えることにより、各成分が均一に分散するので、成形品の表面でのベタツキがなくなるとともに成形性が良好になる。

【0043】架橋反応前に配合する量(X)と架橋反応後に配合する量(Y)の割合は、X<Yにした方が、より優れたゴム弾性を有した樹脂が得られるので好ましい。上記添加割合X、Yは、射出成形、押出成形などのそれぞれの最終成形方法によって決定することができる。

50 【0044】(e)成分 ポリエステル系熱可塑性エ

homotype polypropylene

ラストマー

本発明のエラストマー樹脂組成物は、必要に応じ成分 (e) としてポリエステル系熱可塑性エラストマーを含むことができる。本発明の成分 (e) としては、ポリブチレンテレフタレートの主たるハードセグメントとし、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステルブロック共重合体、またはポリブチレンテレフタレートの主たるハードセグメントとし、ポリ-ε-カプロラク톤をソフトセグメントとするポリエステルエステルブロック共重合体などの、パーオキシドの存在下で加熱処理を行なっても架橋せず、流動性が低下しないものを用いることができる。成分 (e) の配合量は、成分 (a) 100重量部に対して0~130重量部、好ましくは10~60重量部である。130重量部を越えると、得られるエラストマー組成物の柔軟性が低下し、成形加工性も悪化する。成分 (e) は、特に、Tmが160~220℃、D硬度35以上のものが好ましい。成分 (e) を配合することにより、得られるエラストマー組成物の耐油性及び耐熱性が向上する。ここで言う耐熱性とは、圧縮永久歪みと硬度の温度依存性のことである。

【0045】(f) 成分 無機充填剤

必要に応じて成分 (f) として、無機充填剤を配合することができる。この充填剤は成形品の圧縮永久歪みなど一部の物性を改良する効果のほかに、増量による経済上の利点を有する。慣用の無機充填剤を満足に用いることができるが、例えば、炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、クレイ、硫酸バリウム、天然けい酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン、カーボンブラックなどがある。これらのうち、炭酸カルシウムあるいはタルクが特に好ましい。

【0046】成分 (f) の配合量は、成分 (a) 100重量部に対して、0~100重量部、好ましくは0~60重量部である。100重量部を越えるものは、得られるエラストマー組成物の機械的強度の低下が著しく、かつ、硬度が高くなって柔軟性が失われ、ゴムの感触の製品が得られなくなるので好ましくない。

【0047】(g) 成分 電子供与体

本発明で用いられる (g) 電子供与体とは、電子を相手に与え易い原子、イオンまたは分子を構造中に有するものを言う。例えば、ベンゼン、ナフタリンなどの芳香族炭化水素およびそれらの置換体、各種アミン、カルボン酸類、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル類、アルコール類、エーテル類、ケトン類、アルデヒド類、アルコレート類などがあげられる。電子供与原子、イオンとして、塩素イオン、フッ素イオン、ヨウ素イオンなどがあげられる。電子供与基として、アミノ基、イミノ基、水酸基、ハロゲン基、アルキル基、アリル基などがあげられる。電子供与性単量体として、エチレンイミンがあ

【0048】芳香族炭化水素の具体例として、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、ヘミマリチン、ブソイドクメン、プレニテン、イソジュレン、ジュレン、ペンタメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、スチレン、クメン、メシチレン、シメン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、インデン、フェナントレン、インダン、p-テルフェニル、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ビベンジル、スチルベン、テトラリンなどがあげられる。

【0049】カルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カブオン酸、ビバリン酸、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸等の脂肪族モノカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンモノカルボン酸、シクロヘキセンモノカルボン酸、シス-1,2-シクロヘキサジカルボン酸、シス-4-メチルシクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸等の脂環式カルボン酸、安息香酸、トルイル酸、アニス酸、p-第三級ブチル安息香酸、ナフトエ酸、ケイ皮酸等の芳香族モノカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、メリット酸等の芳香族多価カルボン酸等があげられる。

【0050】カルボン酸無水物としては、上記のカルボン酸類の酸無水物を使用できる。

【0051】カルボン酸エステルとしては、上記カルボン酸類のモノ又は多価エステルを使用することができ、その具体例として、ギ酸ブチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、ビバリン酸プロピル、ビバリン酸イソブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジイソブチル、コハク酸ジブチル、コハク酸ジエチル、グルタル酸ジエチル、グルタル酸ジブチル、グルタル酸ジイソブチル、アジピン酸ジイソブチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジイソブチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジエチル、マレイン酸モノメチル、酒石酸ジエチル、酒石酸ジブチル、酒石酸ジイソブチル、シクロヘキサジカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、p-トルイル酸メチル、p-第三級ブチル安息香酸エチル、p-アニス酸エチル、α-ナフトエ酸エチル、α-ナフトエ酸イソブチル、ケイ皮酸エチル、フタル酸モノメチル、フタル酸モノブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジアリル、フタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジブチル、テレフタル酸ジブチル、ナフタル酸ジエチル、ナフタル酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ブチル、ピロ

メリット酸テトラメチル、ピロリット酸テトラエチル、ピロメリット酸テトラブチル、等があげられる。

【0052】カルボン酸ハロゲン化物としては、上記のカルボン酸類の酸ハロゲン化物を使用することができ、その具体例として、酢酸クロリド、酢酸ブロミド、酢酸アイオダイド、プロピオン酸クロリド、酪酸クロリド、酪酸ブロミド、酪酸アイオダイド、ピバリン酸クロリド、ピバリン酸ブロミド、アクリル酸クロリド、アクリル酸ブロミド、アクリル酸アイオダイド、メタクリル酸アイオダイド、クロトン酸クロリド、マロン酸クロリド、コハク酸ブロミド、グルタル酸クロリド、グルタル酸ブロミド、アジピン酸クロリド、アジピン酸ブロミド、セバシン酸クロリド、セバシン酸ブロミド、マレイン酸クロリド、マレイン酸ブロミド、フマル酸クロリド、フマル酸ブロミド、酒石酸クロリド、シクロヘキサンカルボン酸クロリド、1-シクロヘキセンカルボン酸クロリド、シス-4-メチルシクロヘキセンカルボン酸クロリド、シス-4-メチルシクロヘキセンカルボン酸ブロミド、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、p-トルイル酸クロリド、p-トルイル酸ブロミド、p-アニス酸クロリド、p-アニス酸ブロミド、 α -ナフトエ酸クロリド、ケイ皮酸クロリド、ケイ皮酸ブロミド、イソフタル酸ジクロリド、フタル酸ジブロミド、イソフタル酸ジクロリド、イソフタル酸ジブロミド、テレフタル酸ジクロリド、ナフタル酸ジクロリドなどがあげられる。また、アジピン酸モノメチルクロリド、マレイン酸モノエチルクロリド、マレイン酸モノメチルクロリド、フタル酸ブチルクロリドの様なジカルボン酸のモノアルキルハロゲン物も使用できる。

【0053】アルコール類は一般式 ROH で表される。式において R は炭素数 1~12 個のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルアルキル等である。具体例として、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、アリールアルコール、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、イソプロピルフェノール、p-ターシャリーブチルフェノール、n-オクチルフェノール等を挙げることができる。

【0054】エーテル類は、一般式 ROR' で表される。式において R、R' は炭素数 1~12 個のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルアルキル等である。R、R' は同じでも異なってもよく、また一緒になって環を形成しても良い。具体例として、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジ-2-エチルヘキシルエーテル、ジアリルエーテル、エチルアリルエーテル、ジアリルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、エチルフェニルエーテル等を挙げることができる。

テトラヒドロフラン、ピラン、ジオキサンなどの環状エーテル類、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどの鎖状エーテル類、2, 3-ジヒドロフラン、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン等の環状のビニルエーテル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、2, 5-ジヒドロフラン、5, 6-ジヒドロ-2H-ピランなどの環状のアリルエーテル類、トリエチルアミン、トリエチレンジアミンなどの脂肪族アミン類、ピリジン、ピコリンなどの芳香族アミン類、2-オキサゾリン、6H-1, 2, 4-オキサジアジンなどの複素環式化合物等があげられる。

【0055】本発明において、電子供与体として好ましいものは、トルエン、メタノールであり、特に好ましいものはトルエンである。

【0056】本発明の製造方法において、上記成分 (a) ~ (f) に加えて更に電子供与体を用いることにより、製造された熱可塑性エラストマー樹脂組成物中の架橋ゲルの生成が減少するという効果を生じる。即ち、本発明において電子供与体を用いることにより、架橋速度の緩和が起こり上記効果を生じると考えられる。本発明で用いられる電子供与体の配合量は、用いる電子供与体の電子供与能力に依存して変化しうるが、パーオキサイド存在下での熱処置前又は熱処理中に配合する場合は、一般には、成分 (a) 100 重量部に対して、15 重量部以下、好ましくは 0.5~6.0 重量部、更に好ましくは 2.0~3.0 重量部であり、パーオキサイド存在下での熱処理前に成分 (g) を成分 (a) ~ (f) と加熱混合（溶融混練を含む）する場合は、一般には、成分 (a) 100 重量部に対して 25 重量部以下、好ましくは 1.0~10 重量部（????）である。一般には、上記上限を越えて加えると、成形品にベタツキ性が生じ好ましくない。しかしながら、電子供与能力が低いものは、15 重量部を越えて加えることも可能である。上記電子供与能力は、一般には、電子供与体を用いた場合のポリマーラジカルの連鎖移動定数によって表すことができる。連鎖移動定数は、用いるポリマーの種類や反応温度等により異なるが、電子供与体を用いた場合の、60℃におけるスチレンポリマーラジカルの連鎖移動定数 (Cs) は 10^{-4} ~ 10^{-6} であることが好ましい。例えば、電子供与体としてトルエンを用いた場合は、スチレンポリマーラジカルの連鎖移動定数は 1.25×10^{-5} である。

【0057】有機パーオキサイド

本発明で用いられる有機パーオキサイドとしては、例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 1, 3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソブ

ロピル) ベンゼン、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス(tert-ブチルパーオキシ) バレレート、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイドなどを挙げることができる。

【0058】これらのうち、臭気性、着色性、スコーチ安定性の点で、2, 5-ジメチル2, 5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル2, 5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3が最も好ましい。

【0059】パーオキシサイドの添加量は、パーオキシサイドの添加時における成分(a)～(e)からなる組成物100重量部に対して0.1～3.0重量部の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.5～2.5重量部であり、より好ましくは1.0～2.5重量部である。

【0060】本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法においては、有機パーオキシサイドによる部分架橋処理に際し、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレートのような多官能性ビニルモノマー、又はエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマーを架橋助剤として配合することができる。このような化合物により、均一かつ効率的な架橋反応が期待できる。

【0061】特に、本発明においては、トリエチレングリコールジメタクリレートが、取扱いやすく、前記被処理物の主成分であるパーオキシサイド架橋型オレフィン系重合体ゴム(c)との相溶性が良好であり、かつパーオキシサイド可溶化作用を有し、パーオキシサイドの分散助剤として働くため、熱処理による架橋効果が均一かつ効果的で、硬さとゴム弾性のバランスのとれた架橋熱可塑性エラストマーが得られるため、最も好ましい。更に、トリエチレングリコールジメタクリレートは、ポリエステル系熱可塑性エラストマーとの相溶性も良好で、成形品の表層剥離が抑えられる。

【0062】本発明で用いられる架橋助剤の添加量は、添加時における成分(a)～(e)からなる組成物100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲が好ましく、さらに好ましくは1.0～8重量部であり、より好ましくは2～6重量部であり、架橋助剤の添加量はパーオキシサイドの添加量の約2～2.5倍の割合が好ましい。

【0063】また、場合により用いられる抗酸化剤とし

ては、2, 6-ジ-tert-p-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4, 4-ジヒドロキシジフェニル、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンなどのフェノール系抗酸化剤、ホスファイト系抗酸化剤及びチオエーテル系抗酸化剤などがある。中でも、フェノール系抗酸化剤とホスファイト系抗酸化剤が好ましい。

【0064】抗酸化剤の添加量は、添加時における成分(a)～(e)からなる組成物100重量部に対して、3重量部以下の範囲が好ましく、さらに好ましくは1重量部以下である。また、抗酸化剤は、TPEEなどの耐加水分解性防止のために、後述の製造方法の第一工程に添加するのが好ましい。

【0065】成分(a)～(g)の配合割合は、特に得られる熱可塑性エラストマー組成物の品質に影響する架橋度を考慮して任意に決定される。

【0066】【製造方法】本発明の樹脂組成物を製造するための方法における熱処理及び配合を行う手段としては、慣用の方法が満足に使用できる。例えば、以下の3工程により製造することができるが、これに限定されない。

【0067】第一工程において、まず成分(a)及び(b)、成分(c)の少なくとも一部、並びに成分(d)の一部、場合により更に抗酸化剤、光安定剤、着色剤、難燃剤等の各種添加剤及び成分(e)～(g)を予め溶融混練する。混練方法としては、ゴム、プラスチックなどで通常用いられる方法であれば満足に使用でき、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサーあるいは各種のニーダーなどが用いられる。この工程により、各成分が均一に分散された組成物を得ることができる。

【0068】第二工程は、第一工程で得られた組成物に、パーオキシサイドおよび所望により架橋助剤等を加え、更に加熱下に混練して架橋を生じせしめる。このように成分(a)～成分(d)を予め溶融混練してミクロな分散を生じせしめてから、有機パーオキシサイドを加えて架橋を起こすことが、特に好ましい物性をもたらす。この工程は、一般に、二軸押出機、バンバリーミキサー等を用いて混練する方法で行うことができる。

【0069】第三工程は、第二工程で得られた架橋した組成物に対し、残りの成分を加えて混練する。混練は、一般に、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサーあるいは各種のニーダーなどを用いて行うことができる。この工程で、各成分の分散がさらに進むと同時に、反応が完了する。

【0070】混練方法として、L/Dが4.7以上の二軸押出機やバンバリーミキサーを使用するとすべての工程を連続的に行なうことができるので好ましい。また、例えば、二軸押出機にて混練する場合スクリュウの回転数

は 80~250rpm 好ましくは 80~100rpm の条件で行うと各成分が分散が良好で、物性の良好なものを得ることができる。

【0071】混練温度は、第一工程では、各成分が完全に溶解して混合しやすい状態になる様に温度設定することが望ましい。有機パーオキサイド、各成分に剪断力がかかり、且つ、反応が均一進む様に温度設定することが望ましい。第三工程では、各成分の混合が進むと同時に、反応が完了する様に温度設定することが望ましい。

【0072】成分(a)は、上記第一工程又は遅くとも第二工程で配合することが必要である。これにより、成分(a)の一部が架橋反応を生じ、その結果各成分の分散性が良好になるという効果を生じる。特開昭59-6236と異なり、本発明の実施例から明らかなように、本願発明の方法により得られる樹脂組成物は、耐熱性が向上するという効果を有する。成分(b)は、上記第一工程で配合することが好ましい。成分(b)を第三工程で配合すると、ブリードアウトを生じる要因となり好ましくない。成分(c)は、全量を第一工程で配合することができるが、加工特性、流動性、機械強度等を調整する目的で、適量を第一工程で配合し残量を第三工程で配合することもできる。後者の場合には、パーオキサイド存在下で部分架橋した組成物と第三工程で配合した成分(c)の一部が相溶して組成物中にマイクロ分散し、得られるエラストマー組成物の機械強度等の物性が向上するという効果を有するので好ましい。成分(d)は、上述のごとく、適量を第一工程で配合し残量を第三工程で配合する。それにより、パーオキサイド存在下で部分架橋した組成物と第三工程で配合した成分(d)の一部が相溶して組成物中にマイクロ分散し、得られるエラストマー組成物の加工特性、流動性、機械強度等の物性が向上するという効果を有する。成分(e)は、得られるエラストマー組成物がさらに耐熱性、耐油性を有することが要求される場合に配合される。配合方法は、全量を第一工程で配合することができるが、より良い機能発現を得るためには適量を第一工程で配合し残量を第三工程で配合することが好ましい。成分(f)は、第一工程及び第三工程の、いずれか一方或いは、両者において配合することができる。成分(g)は、第一工程及び第二工程の、いずれか一方或いは、両者において配合することができる。より良い機能発現及び効果的な使用のためには、第二工程で配合することが好ましい。成分(g)を第一工程で配合する場合は、溶解混練により電子供与体の揮発が起こり得るので、第二工程で配合する場合に比べて多量に配合することが望ましい。

【0073】このように架橋して得られた熱可塑性エラストマー組成物の架橋度は、ゲル分率と動的弾性率によって表すことができる。ゲル分率は、試料1gを100メッシュ金網に包み、ソックスレー抽出機を用い、沸騰キシレン中で10時間抽出した後、試料1gに対する残

留固形分の重量の割合で表すことができる。動的弾性率は、パラレルプレートを用いた溶融粘弾性の貯蔵弾性率で表すことができる。

【0074】本発明において、架橋度は、ゲル分率で好ましくは30~45重量%、更に好ましくは40~45重量%、貯蔵弾性率で好ましくは105~107Paである。この範囲未満では、得られた熱可塑性エラストマー組成物の高温圧縮永久歪み、耐油性が悪い。またこの範囲を越えると、成形加工性が悪化すると同時に引張特性が低下する。

【0075】この様にして得られた熱可塑性エラストマー組成物は、従来技術によって得られた組成物よりも、各成分が均一にマイクロ分散しているので、圧縮永久歪み、引張強度等の物性が安定して良好な組成物である。

【0076】

【実施例】以下実施例、比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例、比較例において用いた評価方法は次の方法によった。

- 1) 硬さ: JIS K 6301に準拠し、試験片は6.3mm厚プレスシートを用いた。
- 2) 引張強さ: JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。
- 3) 引張伸び: JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。
- 4) 100%伸び応力: JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。
- 5) 100%永久伸び: JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。100%伸長した時点で10分間保持後、チャックを開放し、10分間放置後、標線間の長さを測定した。
- 6) 反発弾性: BS903に準拠し、試験片は4mm厚さプレスシートを使用した。
- 7) 圧縮永久歪み: JIS K 6262に準拠し、試験片は6.3mm厚さプレスシートを使用した。70℃×22時間、100℃×22時間、120℃×22時間、140℃×11時間、25%変形の条件にて測定した。
- 8) テーパー磨耗量: JIS K 7204に準拠し、試験片は3mm厚さプレスシートを使用した。1000回転後の磨耗質量を測定した。
- 9) スパイラルフロー: 厚さ1mmのスパイラルフロー試験用金型に、樹脂温度220℃、射出圧800kg/cm²の条件にて射出成形して、樹脂組成物の流動距離を測定した。

10) 引裂強度: JIS K 6301に準拠し、試験片は2.5mm厚さプレスシートを、ダンベルでB型に打抜いて使用した。引裂強度は500mm/分とした。

11) 耐油性: JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚さプレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。ASTM2号油を用い、70℃×24時間の重量変化と体積変化、引張強さ残率、100%伸び応力を測定した。

【0077】12) 成形性: 80トンの射出成形機で8.5mm×5mm×3mm厚さシートを所定の条件で成形し、デラミネーションや変形がなく、著しく外観を悪化させるようなフローマークがない場合、成形性が良好であるとした。

13) ベトツキ性: 上記成形品について低分子量物のブリードやブルームが見られず、手で触れてもベトツキがない場合、ベトツキ性良好であるとした。

14) 架橋ゲル: ラボプラストミル(東洋精機社製)を用い、幅20mm、厚さ0.5mmの帯を押出、長さ20m中のゲル(大蔵省印刷局製造 きょう雑物測定図表において0.5mm²以上のゲル)の個数を目視にて確認、評価した。押出温度は、220℃である。評価段階は、以下の通りである。

◎: 架橋ゲルなし(0個)、○: 架橋ゲル数が1~5個
△: 架橋ゲル数が6~10個、×: 架橋ゲル多数有り(11個以上)

【0078】各成分としては、以下のものを用いた。

成分(a): 水添ブロック共重合体

クラレ社製 セプトン4055

スチレンの含有量: 30重量%

イソブレンの含有量: 70重量%

重量平均分子量: 130,000

分子量分布: 1.3

水素添加率: 90%以上

成分(b): 非芳香族系ゴム軟化剤

出光興産社製 ダイアナプロセスオイルPW-90

種類: パラフィン系オイル

重量平均分子量: 540

芳香族成分の含有量: 0.1%以下

成分(c): パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂

PE-1 出光石油化学社製 V-0398CN

種類: LLDPE

重量平均分子量: 80,000

EP-1 日本合成ゴム社製 EP961SP

種類: EPR

重量平均分子量: 150,000

成分(d): パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂

PP-1 旭化成社製 E1100

種類: PP

MFR: 0.5 g/10分

PP-2

種類: Tm=160℃、 $\Delta H_m=45\text{mJ/mg}$ の低結

晶ポリプロピレン

MRF: 2.5 g/10分

PP-3: 三菱油化社製 BC03B

種類: PP

MFR: 30 g/10分

成分(e): ポリエステル系熱可塑性エラストマー

帝人社製 ELA4110N

種類: エステル-エステル系

10 成分(f): 無機充填剤

三共精粉社製 RS400

種類: 炭酸カルシウム

成分(g): 電子供与体

トルエン: 関東化学株式会社製 特級

メタノール: 関東化学株式会社製 特級

パーオキサイド:

日本油脂社製 パーヘキサ25B

種類: 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペロオキシ)-ヘキサン

20 架橋助剤:

新中村化学社製 NKエステル 3G

種類: トリエチレングリコールジメタクリレート

抗酸化剤:

旭電化社製 PEP-36.

【0079】(実施例1)前記第一~第三工程に従って、樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分

(a)としてセプトン4055を100重量部、成分

(b)としてPW-90を104重量部、成分(c)と

してPE-1(V-0398CN)を4.2重量部、成

30 分(d)としてPP-2(低結晶PP)を21重量部、

成分(f)としてRS400を31重量部、抗酸化剤と

してPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程にお

いて、パーオキサイドとしてパーヘキサン25Bを2.

1重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを4.7重

量部用いた。第三工程において、成分(d)としてPP

-3(BC03B)を10.4重量部を用いた。各工程

において、以下の温度条件にて2軸混練機をスクルー

回転100rpmで用いた。第一工程混練温度: 230

~240℃、第二工程混練温度: 180~220℃、第

40 三工程混練温度: 200~220℃。得られた樹脂の物

性を上記評価方法に従って測定した。組成を表1に示

し、結果を表2に示す。

【0080】(実施例2)成分(d)のPP-2の代わ

りにPP-1(E1100)10.4重量部を用いたこ

と以外は実施例1と同様にして、樹脂組成物を製造し、

物性を評価した。組成を表1に示し、結果を表2に示

す。

【0081】(実施例3)成分(c)のPE-1(V-

0398CN)を14.6重量部、成分(d)のPP-

50 1(E1100)を16重量部、PP-3(BC03

B) を 21 重量部に変更した以外は実施例 2 と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 1 に示し、結果を表 2 に示す。

【0082】(実施例 4) 成分 (c) の PE-1 (V-0398CN) を 19.8 重量部、成分 (d) の PP-1 (E1100) を 16 重量部、PP-3 (BC03B) を 31 重量部に変更した以外は実施例 2 と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 1 に示し、結果を表 2 に示す。

【0083】(実施例 5) 成分 (c) の PE-1 (V-0398CN) を 25 重量部、成分 (d) の PP-1 (E1100) を 21 重量部、PP-3 (BC03B) を 42 重量部に変更した以外は実施例 2 と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 1 に示し、結果を表 2 に示す。

【0084】(実施例 6) 前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分 (a) としてセプトン 4055 を 100 重量部、成分 (b) として PW-90 を 104 重量部、成分 (c) として PE-1 (V-0398CN) を 4.2 重量部及び EP-1 (EP931SP) を 25 重量部、成分 (d) として PP-1 (E1100) を 10.4 重量部、成分 (e) として ELA4110N を 31 重量部、成分 (f) として RS400 を 31 重量部、抗酸化剤として PEP-36*

* を 0.2 重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ 25B を 2.1 重量部、架橋助剤として NK エステル 3G を 4.7 重量部用いた。第三工程において、成分 (d) として PP-3 (BC03B) を 21 重量部を用いた。実施例 1 と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 1 に示し、結果を表 2 に示す。

【0085】(実施例 7) 成分 (c) の EP-1 (EP961SP) を 15.6 重量部、成分 (d) の PP-1 (E1100) を 16 重量部、PP-3 (BC03B) を 42 重量部に変更した以外は実施例 6 と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 1 に示し、結果を表 2 に示す。

【0086】(実施例 8) 成分 (e) として ELA4110N を 63 重量部を配合したこと以外は実施例 2 と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 1 に示し、結果を表 2 に示す。

【0087】(実施例 9) 成分 (f) RS400 を配合しなかったこと以外は実施例 6 と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 1 に示し、結果を表 2 に示す。

【0088】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
成分 (a)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
成分 (b)	104	104	104	104	104	104	104	104	104
成分 (c)	PE-1	4.2	4.2	14.6	19.8	25	4.2	4.2	4.2
	EP-1						5.2	15.6	5.2
成分 (d)	PP-1		10.4	16	16	21	10.4	16	10.4
	PP-2	21							
	PP-3	10.4	10.4	21	31	42	21	42	10.4
成分 (e)							31	31	63
成分 (f)	31	31	31	31	31	31	31	31	
パーオキサイド	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
架橋助剤	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
抗酸化剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0089】

40 【表 2】

表 2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
硬度	(HDA15秒後)	41	50	62	70	79	52	71	52	50
引張強度	(kg/mm ²)	0.6	0.75	0.92	1.1	1.42	0.78	1.15	0.8	0.85
引張伸び	(%)	730	740	700	670	630	710	650	690	760
100%伸び応力	(kg/mm ²)	0.25	0.35	0.47	0.62	0.72	0.37	0.52	0.38	0.35
100%永久伸び	(%)	3	3	3	5	7	3	5	3	3
反発弾性率	(%)	68	63	58	55	53	60	53	63	63
圧縮永久歪み	(70℃×22時間)	26	28	30	33	37	31	35	28	30
圧縮永久歪み	(100℃×22時間)	29	30	34	36	42	33	38	30	32
圧縮永久歪み	(120℃×22時間)	30	31	34	35	44	35	41	30	33
圧縮永久歪み	(140℃×22時間)	32	34	36	40	49	38	44	36	35
テーパ率(%)	(mg/1000回転)	240	240	220	200	180	240	210	180	220
スパイラルフロー		80	100	105	120	140	118	135	-	125
引裂強度	(kg/mm)	35	43	50	55	65	44	52	45	48
引張強さ残率	(%)	85	86	86	89	90	92	95	93	90
100%伸び応力	(kg/mm ²)	0.19	0.3	0.43	0.55	0.68	0.34	0.59	0.34	0.34
重量変化率	(%)	38	35	30	27	20	38	30	25	40
体積変化率	(%)	35	30	24	19	14	33	20	21	32
ゲル分率	(%)	45	44	42	40	38	-	-	-	-
成形性		良	良	良	良	良	良	良	良	良
クラック性		良	良	良	良	良	良	良	良	良

【0090】(実施例10) 前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分(a)としてセプトン4055を100重量部、成分(b)としてPW-90を104重量部、成分(c)としてPE-1(V-0398CN)を9.4重量部、成分(d)としてPP-2(低結晶PP)を21重量部、成分(e)としてELA4110Nを31重量部を用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを3.1重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを4.7重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部を用いた。第三工程において、成分(d)としてPP-3(BC03B)を10.4重量部を用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表3に示し、結果を表4に示す。

【0091】(実施例11) パーオキサイドを1重量部、架橋助剤を9重量部に変更した以外は実施例10と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表3に示す。結果を表4に示す。

(実施例12) パーオキサイドを2.1重量部、架橋助剤を10.5重量部にした以外は実施例10と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表3に示し、結果を表4に示す。

【0092】(実施例13) 前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分(a)としてセプトン4055を100重量部、成分

(b)としてPW-90を104重量部、成分(c)としてPE-1(V-0398CN)を9.4重量部、成分(d)としてPP-3(BC03B)を21重量部、抗酸化剤としてPEP36を0.2重量部を用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.1重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを4.7重量部を用いた。第三工程にて、成分(d)としてPP-3(BC03B)を10.4重量部を用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表3に、結果を表4に示す。

【0093】(実施例14) 成分(c)のPE-1を14.6重量部に変更した以外は実施例13と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表3に、結果を表4に示す。

(実施例15) 成分(c)のPE-1を19.8重量部、第三工程で配合した成分(d)を31.2重量部に変更した以外は実施例13と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表3に、結果を表4に示す。

【0094】(実施例16) パーオキサイドを2.1重量部に変更した以外は実施例10と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表3に示し、結果を表4に示す。

【0095】

【表3】

表 3

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
成分 (a)		100	100	100	100	100	100	100
成分 (b)		104	104	104	104	104	104	104
成分 (c)	PE - 1	9.4	9.4	9.4	9.4	14.6	19.8	9.4
	EP - 1							
成分 (d)	PP - 1							
	PP - 2	21	21	21				21
	PP - 3	10.4	10.4	10.4	21+10.4	21+10.4	21+31.2	10.4
成分 (e)		31	31	31				31
成分 (f)								
パーオキサイド		3.1	1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
架橋助剤		4.7	9	10.5	4.7	4.7	4.7	4.7
抗酸化剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0096】

* * 【表 4】

表 4

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
硬度	(HDA15秒後)	59	57	63	51	60	69	58
引張強度	(kg/mm ²)	0.78	0.81	0.74	0.6	0.78	0.88	0.83
引張伸び	(%)	470	630	510	670	600	520	600
100%伸び応力	(kg/mm ²)	0.42	0.32	0.37	0.28	0.38	0.44	0.35
100%永久伸び	(%)	-	-	-	-	-	-	3
反発弾性率	(%)	45	43	40	58	53	49	44
圧縮永久歪み	(70℃×22時間)	33	37	27	38	41	45	35
圧縮永久歪み	(100℃×22時間)	36	42	29	41	44	50	40
圧縮永久歪み	(120℃×22時間)	35	44	30	46	51	62	38
圧縮永久歪み	(140℃×22時間)	38	48	34	53	57	67	43
テーパ摩耗量	(mg/1000回転)	-	-	-	-	-	-	200
スパイラルフロー		-	-	-	-	-	-	-
引裂強度	(kg/mm)	27	30	28	-	-	-	28
引裂強さ残率	(%)	29	34	35	-	-	-	30
100%伸び応力	(kg/mm ²)	-	-	-	-	-	-	-
重量変化率	(%)	27	30	28	-	-	-	28
体積変化率	(%)	29	34	35	-	-	-	33
ゲル分率	(%)	-	-	-	-	-	-	-
成形性		やや良	やや良	やや良	良	良	良	良
ベタツキ性		良	良	良	良	良	良	良

【0097】（実施例17）前記第一～第三工程に従って、樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分 (a) としてセプトン 4055 を 100 重量部、成分 (b) として PW-90 を 104 重量部、成分 (c) として PE-1 (V-0398CN) を 4.2 重量部、成分 (d) として PP-2 (低結晶 PP) を 21 重量部、成分 (f) として RS400 を 31 重量部、抗酸化剤として PEP-36 を 0.2 重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサン 25B を 2.1 重量部、架橋助剤として NK エステル 3G を 4.7 重量部、成分 (g) として トルエン を 2 重量部用いた。第

三工程において、成分 (d) として PP-3 (BC03B) を 5.2 重量部を用いた。各工程において、以下の温度条件にて 2 軸混練機をスクリー回転 100 rpm で用いた。

第一工程混練温度：230～240℃、第二工程混練温度：180～220℃、第三工程混練温度：200～220℃。

得られた樹脂の物性を上記評価方法に従って測定した。組成を表 5 に示し、結果を表 6 に示す。

【0098】（実施例18）成分 (c) の PE-1 を 9.4 重量部、第三工程で配合した成分 (d) PP-3

を10.4重量部に変更した以外は実施例17と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表5に示し、結果を表6に示す。

(実施例19)成分(c)のPE-1を14.6重量部、第三工程で配合した成分(d)PP3を21重量部に変更した以外は実施例17と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表5に示し、結果を表6に示す。

【0099】(実施例20)成分(c)のPE-1を19.8重量部、第三工程で配合した成分(d)PP3を31重量部に変更した以外は実施例17と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表5に示し、結果を表6に示す。

【0100】(実施例21)前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分(a)としてセプトン4055を100重量部、成分(b)としてPW-90を104重量部、成分(c)としてPE-1(V-0398CN)を25重量部、成分(d)としてPP-2(低結晶PP)を21重量部、成分(f)としてRS400を31重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.1重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを4.7重量部、成分(g)としてトルエンを2重量部用いた。第三工程において、成分(d)としてPP-3(BC03B)を4.2重量部を用いた。実施例17と同様にして樹*

*脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表5に示し、結果を表6に示す。

【0101】(実施例22)前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分(a)としてセプトン4055を100重量部、成分(b)としてPW-90を104重量部、成分(c)としてPE-1(V-0398CN)を4.2重量部及びEP-1(EP931SP)を5.2重量部、成分(d)としてPP-1(E1100)を10.4重量部、成分(e)としてELA4110Nを31重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.1重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを4.7重量部、成分(g)としてトルエンを2重量部用いた。第三工程において、成分(d)としてPP-3(BC03B)を10.4重量部を用いた。実施例17と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表5に示し、結果を表6に示す。

(実施例23)成分(c)のPE-2を15.6重量部、第三工程で配合した成分(d)PP-3を31重量部に変更した以外は実施例22と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表5に示し、結果を表6に示す。

【0102】

【表5】

表 5

	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
成分(a)	100	100	100	100	100	100	100
成分(b)	104	104	104	104	104	104	104
成分(c)	PE-1	4.2	9.4	14.6	19.8	25	4.2
	EP-1					5.2	15.6
成分(d)	PP-1					10.4	10.4
	PP-2	21	21	21	21		
	PP-3	5.2	10.4	21	31	42	10.4
成分(e)						31	31
成分(f)	31	31	31	31	31		
成分(g)トルエン	2	2	2	2	2	2	2
パーヘキサ							
パーオキサイド	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
架橋助剤	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
抗酸化剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0103】

【表6】

表 6

		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
硬度	(HDA15秒後)	40	49	61	69	79	51	71
引張強度	(kg/mm ²)	0.6	0.75	0.92	1.1	1.42	0.78	1.15
引張伸び	(%)	730	740	700	670	690	710	650
100%伸び応力	(kg/mm ²)	0.25	0.35	0.47	0.62	0.72	0.97	0.52
100%永久伸び	(%)	9	9	9	5	7	9	5
びくち弾性率	(%)	73	71	65	60	58	65	60
圧縮永久歪み	(70℃×22時間)	26	28	30	33	37	27	31
圧縮永久歪み	(100℃×22時間)	29	30	34	36	42	29	33
圧縮永久歪み	(120℃×22時間)	30	31	34	35	44	30	34
圧縮永久歪み	(140℃×22時間)	-	-	-	-	-	-	-
テーパ摩耗量	(mg/1000回転)	-	-	-	-	-	-	-
スパイラルフロー		-	-	-	-	-	-	-
引裂強度	(kg/mm)	35	43	50	55	65	44	52
引裂強度劣化率	(%)	85	86	86	89	90	92	95
100%伸び応力	(kg/mm ²)	0.19	0.3	0.49	0.56	0.68	0.34	0.59
重量変化率	(%)	38	35	30	27	20	28	21
体積変化率	(%)	35	30	24	19	14	25	19
ゲル分率	(%)	43	41	40	37	36	-	-
成形性		良	良	良	良	良	良	良
ベタツキ性		良	良	良	良	良	良	良
架橋ゲル		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0104】（実施例24）成分（g）のトルエンを0.5重量部に変更した以外は実施例18と同様にして、樹脂組成物を製造し物性を評価した。組成を表7に示し、結果を表8に示す。（実施例25）成分（g）のトルエンを4重量部に変更した以外は実施例18と同様にして、樹脂組成物を製造し物性を評価した。組成を

30

表7に示し、結果を表8に示す。
【0105】（実施例26）成分（g）のトルエンを6重量部に変更した以外は実施例18と同様にして、樹脂組成物を製造し物性を評価した。組成を表7に示し、結果を表8に示す。

（実施例27）成分（g）のトルエンを10重量部に変更した以外は実施例18と同様にして、樹脂組成物を製造し物性を評価した。組成を表7に示し、結果を表8に示す。

（実施例28）成分（g）のトルエンを15重量部に変更した以外は実施例18と同様にして、樹脂組成物を製造し物性を評価した。組成を表7に示し、結果を表8に示す。

【0106】（実施例29）成分（g）のトルエン2重量部をメタノール2重量部に変更した以外は実施例18と同様にして、樹脂組成物を製造し物性を評価した。組成を表7に示し、結果を表8に示す。

（実施例30）成分（g）のトルエン2重量部をメタノール4重量部に変更した以外は実施例18と同様にして、樹脂組成物を製造し物性を評価した。組成を表7に示し、結果を表8に示す。

【0107】

【表7】

表 7

	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
成分(a)	100	100	100	100	100	100	100
成分(b)	104	104	104	104	104	104	104
成分(c)	PE-1	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4
	EP-1						
成分(d)	PP-1						
	PP-2	21	21	21	21	21	21
	PP-3	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4
成分(e)							
成分(f)	31	31	31	31	31	31	31
成分(g)トルエン	0.5	4	6	10	15		
191-1						2	4
パーオキサイド	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
架橋助剤	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
抗酸化剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0108】

* * 【表8】

表 8

		実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
硬度	(HDA15秒後)	50	49	49	48	47	50	50
引張強度	(kg/mm ²)	0.75	0.8	0.85	0.82	0.8	0.75	0.78
引張伸び	(%)	740	760	790	730	710	740	750
100%伸び応力	(kg/mm ²)	0.35	0.37	0.39	0.33	0.32	0.35	0.34
100%永久伸び	(%)	9	9	9	9	9	9	9
反発弾性率	(%)	71	73	73	73	73	71	73
圧縮永久歪み	(70℃×22時間)	28	28	28	28	28	28	28
圧縮永久歪み	(100℃×22時間)	30	30	30	30	30	30	30
圧縮永久歪み	(120℃×22時間)	31	31	31	31	31	31	31
圧縮永久歪み	(140℃×22時間)	-	-	-	-	-	-	-
テーパー磨耗量	(mg/1000回転)	-	-	-	-	-	-	-
スパイラルフロー		-	-	-	-	-	-	-
引裂強度	(kg/mm)	43	43	43	43	43	43	43
引張強さ残率	(%)	86	86	86	82	81	85	86
100%伸び応力	(kg/mm ²)	0.3	0.3	0.3	0.26	0.24	0.3	0.3
重量変化率	(%)	35	35	35	38	40	35	35
体積変化率	(%)	30	30	31	34	36	30	30
ゲル分率	(%)	43	40	38	35	33	43	41
成形性		良	良	良	良	良	良	良
ベタツキ性		良	良	良	良	良	良	良
架橋ゲル		○	◎	◎	◎	◎	○	○

【0109】(比較例1) 前記第一〜第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分(a)としてセプトン4055を100重量部、成分(b)としてPW-90を38重量部、成分(c)としてPE-1(V-0398CN)を9.4重量部、成分(d)としてPP-2(低結晶PP)を21重量部、成分(e)としてELA4110Nを31重量部、抗酸化剤としてPEP-36を0.2重量部用いた。第二工程におい

て、パーオキサイドとしてパーヘキサ25Bを2.1重量部、架橋助剤としてNKエステル3Gを4.7重量部用いた。第三工程において、成分(d)としてPP-3(BC03B)を10.4重量部を用いた。実施例1と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表9に、結果を表10に示す。

【0110】(比較例2) 成分(b)のPW-90を30.8重量部に変更した以外は比較例1と同様にして、樹

脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 9 に、結果を表 10 に示す。(比較例 3) 成分 (b) の PW-90 を 125 重量部、成分 (c) の PE-1 (V-0398CN) を 104 重量部に変更した以外は比較例 1 と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 9 に、結果を表 10 に示す。

【0111】(比較例 4) 成分 (b) の PW-90 を 125 重量部、成分 (c) の PE-1 (V-0398CN) を 104 重量部、成分 (d) の PP-3 (BC03B) を 21 重量部に変更した以外は比較例 1 と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 9 に、結果を表 10 に示す。

【0112】(比較例 5) 成分 (b) の PW-90 を 104 重量部、成分 (c) の PE-1 (V-0398CN) を 25 重量部、成分 (e) の ELA4110N を 134 重量部に変更し、成分 (d) の PP-2 の代わりに PP-1 (E1100) を 10.4 重量部を用いた以外は比較例 1 と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 9 に、結果を表 10 に示す。

【0113】(比較例 6) 成分 (c) の PE-1 (V-0398CN) を 4.2 重量部、成分 (d) の PP-3 (BC03B) を 21 重量部に変更した以外は比較例 5 と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。*

*組成を表 9 に、結果を表 10 に示す。

【0114】(比較例 7) 成分 (b) の PW-90 を 104 重量部に変更し、パーオキサイドを用いなかったこと以外は比較例 1 と同様にして、樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 9 に、結果を表 10 に示す。

【0115】(比較例 8) 前記第一～第三工程に従って樹脂組成物を製造した。第一工程において、成分 (a) としてセプトン 4055 を 100 重量部、成分 (b) として PW-90 を 104 重量部、成分 (c) として PE-1 (V-0398CN) を 4.2 重量部及び EP-1 (EP961SP) を 5.2 重量部、成分 (d) として PP-1 (E1100) を 10.4 重量部及び PP-3 (BC03B) を 21 重量部、成分 (e) として ELA4110N を 31 重量部、抗酸化剤として PEP-36 を 0.2 重量部用いた。第二工程において、パーオキサイドとしてパーヘキサ 25B を 2.1 重量部、架橋助剤として NK エステル 3G を 4.7 重量部用いた。第三工程においては、成分の配合は行わなかった。実施例 1 と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 9 に、結果を表 10 に示す。

【0116】

【表 9】

表 9

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
成分 (a)	100	100	100	100	100	100	100	100
成分 (b)	38	308	125	125	104	104	104	104
成分 (c)	PE-1	9.4	9.4	104	104	25	4.2	9.4
	EP-1							5.2
成分 (d)	PP-1				10.4	10.4		10.4
	PP-2	21	21	21	21		21	
	PP-3	10.4	10.4	10.4	21	10.4	21	21
成分 (e)	31	31	31	31	134	134	31	31
成分 (f)								
パーオキサイド	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1		2.1
架橋助剤	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
抗酸化剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0117】

【表 10】

表 10

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
硬度	(HDA15秒後)	58	37	78	95	72	90	39	50
引張強度	(kg/mm ²)	-	-	-	-	-	-	0.45	0.85
引張伸び	(%)	-	-	-	-	-	-	480	950
100%伸び応力	(kg/mm ²)	-	-	-	-	-	-	0.17	0.20
100%永久伸び	(%)	-	-	-	-	-	-	-	0.2
反発弾性率	(%)	40	45	35	25	32	26	48	57
圧縮永久歪み	(70℃×22時間)	40	35	45	56	42	51	30	36
圧縮永久歪み	(100℃×22時間)	45	47	48	58	45	52	34	45
圧縮永久歪み	(120℃×22時間)	58	61	50	62	51	52	34	58
圧縮永久歪み	(140℃×22時間)	64	67	55	68	57	58	37	72
テーパー膨化量	(mg/1000回転)	-	-	-	-	-	-	-	-
スパイラルフロー		-	-	-	-	-	-	-	-
引張強度	(kg/mm)	48	45	51	49	15	12	40	23
引張強さ減率	(%)	51	46	35	33	16	15	64	40
100%伸び応力	(kg/mm ²)	-	-	-	-	-	-	-	0.15
重量変化率	(%)	48	45	51	49	15	12	40	50
体積変化率	(%)	51	46	35	33	16	15	64	53
ゲル分率	(%)	-	-	-	-	-	-	-	-
成形性		不良	不良	不良	不良	不良	不良	良	良
ベタツキ性		良	不良	良	良	良	良	良	良

【0118】（比較例 9）パーオキサイドを用いなかった以外は、実施例 2 と同様にして樹脂組成物を製造した。

（比較例 10）パーオキサイドを用いなかった以外は、実施例 4 と同様にして樹脂組成物を製造した。

【0119】上記実施例 2、4 及び比較例 9、10 に従って製造した樹脂組成物について、耐熱性を検討すべく、硬度の温度依存性を調べた。測定は、上記の方法に従って行ったが、温度を、室温、70℃、110℃とした。結果を表 11 に示す。

【0120】

【表 11】

表 11

	実施例 2	実施例 4	比較例 9	比較例 10
室温	50	70	50	70
70℃	42	60	-	-
110℃	38	50	30	40

【0121】（比較例 11）成分（g）を用いなかった以外は、実施例 17 と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 12 に示し、結果を表 13 に示す。

（比較例 12）成分（g）を用いなかった以外は、実施例 18 と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 12 に示し、結果を表 13 に示す。

【0122】（比較例 13）成分（g）を用いなかった

以外は、実施例 19 と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 12 に示し、結果を表 13 に示す。

【0123】（比較例 14）成分（g）を用いなかった以外は、実施例 20 と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 12 に示し、結果を表 13 に示す。

【0124】（比較例 15）成分（g）を用いなかった以外は、実施例 21 と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 12 に示し、結果を表 13 に示す。

【0125】（比較例 16）成分（g）を用いなかった以外は、実施例 22 と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 12 に示し、結果を表 13 に示す。

【0126】（比較例 17）成分（g）を用いなかった以外は、実施例 23 と同様にして樹脂組成物を製造し、物性を評価した。組成を表 12 に示し、結果を表 13 に示す。

【0127】（比較例 18）成分（g）のトルエンを 20 重量部に変更した以外は実施例 18 と同様にして、樹脂組成物を製造し物性を評価した。組成を表 12 に示し、結果を表 13 に示す。

【0128】

【表 12】

表 12

	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
成分 (a)	100	100	100	100	100	100	100	100
成分 (b)	104	104	104	104	104	104	104	104
成分 (c)	PE - 1	4.2	9.4	14.6	19.8	25	4.2	4.2
	EP - 1						5.2	15.6
成分 (d)	PP - 1						10.4	10.4
	PP - 2	21	21	21	21	21		21
	PP - 3	5.2	10.4	21	31	42	10.4	31
成分 (e)							31	31
成分 (f)	31	31	31	31	31			31
成分 (g) トルエン								20
19-6								
パーオキサイド	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
架橋助剤	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
抗酸化剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0129】

* * 【表13】

表 13

		比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
硬度	(RDA15秒後)	41	50	62	70	79	52	71	47
引張強度	(kg/mm ²)	0.6	0.75	0.92	1.1	1.42	0.8	1.15	0.78
引張伸び	(%)	730	740	700	670	690	690	650	660
100%伸び応力	(kg/mm ²)	0.25	0.35	0.47	0.62	0.72	0.98	0.52	0.31
100%永久伸び	(%)	9	9	9	5	7	9	5	9
反発弾性率	(%)	68	69	58	55	59	58	59	71
圧縮永久歪み	(70℃×22時間)	26	28	30	33	37	27	31	28
圧縮永久歪み	(100℃×22時間)	29	30	34	36	42	28	33	30
圧縮永久歪み	(120℃×22時間)	30	31	34	35	44	29	34	31
圧縮永久歪み	(140℃×22時間)	-	-	-	-	-	-	-	-
テーパ摩耗量	(mg/1000回転)	-	-	-	-	-	-	-	-
スパイラルフロー		-	-	-	-	-	-	-	-
引張強度	(kg/mm)	35	43	50	55	65	41	52	43
引張強さ残率	(%)	85	86	86	89	90	96	95	79
100%伸び応力	(kg/mm ²)	0.19	0.3	0.49	0.55	0.68	0.36	0.59	0.2
重量変化率	(%)	38	35	30	27	20	29	21	40
体積変化率	(%)	35	30	24	19	14	19	19	36
ゲル分率	(%)	45	44	42	40	38	-	-	32
成形性		良	良	良	良	良	良	良	良
ベタツキ性		良	良	良	良	良	良	良	不良
架橋ゲル		×	×	×	×	×	△	△	◎

【0130】

【発明の効果】本発明方法により得られる樹脂組成物は、圧縮永久歪み等のゴムの特性に優れ、また、機械強

度及び成形加工性に優れ、ベタツキがないので、自動車部品等の種々の分野において有用なものである。

